

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-040229**(43)Date of publication of application : **13.02.2001**

(51)Int.Cl.

C08L101/16
B29C 45/00
C08K 3/02
C08K 3/04
C08K 3/18
C08K 3/20
C08K 3/24
C08K 3/32
C08K 5/49
C08K 7/02
C08K 7/06
C08K 9/04
C08L 65/00
C08L 77/00
C08L 77/06
C08L101/12
// B29K 77:00
B29K105:12
B29L 31:34

(21)Application number : **11-219881**(71)Applicant : **TORAY IND INC**(22)Date of filing : **03.08.1999**

(72)Inventor : **WADAHARA EISUKE**
ISHIBASHI SOICHI
NAGASHIMA YASUNORI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION, AND ITS MOLDED ARTICLE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame-retardant resin composition which can form thin molded articles having high flame retardance (an anti-dropping property on combustion), thin moldability (flowability and so on molding), and rigidity by compounding at least a resin, a phosphorous flame retardant, and a metal hydrate.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition comprises at least (A) a resin (for example, a semi-aromatic polyamide resin), (B) a phosphorous flame retardant (for example, red phosphorus) and (C) a metal hydrate (for example, magnesium oxysulfate). The components B and C are preferably compounded in amounts of 1 to 25 wt.% and 3 to 25 wt.%, respectively. The composition may further preferably be compounded with 3 to 40 wt.% of reinforcing fibers (for example, carbon fibers), 0.5 to 10 wt.% of carbon black, 0.01 to 30 wt.% of a phenolic polymer, 0.1 to 15 wt.% of a liquid-crystalline resin, 0.01 to 30 wt.% of an anti-dropping agent, and 0.01 to 10 wt.% of a metal oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-40229 ✓

(P2001-40229A)

(43) 公開日 平成13年2月13日 (2001.2.13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/00	4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/02		C 0 8 K 3/02	
3/04		3/04	
3/18		3/18	

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-219881	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成11年8月3日 (1999.8.3)	(72) 発明者	和田原 英輔 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
		(72) 発明者	石橋 壮一 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内
		(72) 発明者	長嶋 泰憲 愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地 東 レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物、およびその成形品

(57) 【要約】

【目的】 薄肉成形品における高い難燃性（特にドリ
ップ防止性）、薄肉成形性（成形時の流動性など）、お
よび剛性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物、およびその成
形品を提供する。

【構成】 少なくとも次の成分からなることを特徴と
する難燃性樹脂組成物、およびその成形品。

(A) 樹脂

(B) リン系難燃剤

(C) 金属水和物

3

とする請求項 27 または 28 に記載の難燃性成形品。

【請求項 30】 体積固有抵抗値が $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 27～29 のいずれかに記載の難燃性成形品。

【請求項 31】 ASTM D 790 規格における曲げ弾性率が、 $1/4$ インチ厚で $8 \sim 40\ \text{GPa}$ の範囲であることを特徴とする請求項 27～30 のいずれかに記載の難燃性成形品。

【請求項 32】 肉厚が $0.3 \sim 4\ \text{mm}$ の範囲であることを特徴とする請求項 27～31 のいずれかに記載の難燃性成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、薄肉成形品における高い難燃性（特に燃焼時の液滴（ドリップ）防止性）、薄肉成形性（成形時の流動性など）、および剛性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物、およびその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂の難燃化の多くは、有機ハロゲン系難燃剤と酸化アンチモン系難燃助剤の組合せにより成されてきた。しかし近年、前記難燃剤に起因する有毒ガスが問題とされ、非ハロゲン系難燃剤による難燃化が強く要望されている。

【0003】非ハロゲン系難燃剤としては、窒素化合物系難燃剤、リン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤などが多く用いられているが、これらもそれぞれに問題を有する。

【0004】窒素化合物系難燃剤は、基本的に耐熱性に劣り、 300°C 程度で成形する場合には発泡などが起こり、成形上大きな問題を有する。また、無機充填材を添加している場合は、ドリップ促進による難燃化効果が、逆に難燃性を大きく阻害する結果を招く。

【0005】リン系難燃剤は、優れた難燃効果を示すが、特に低粘度樹脂に適応した場合、ドリップを抑制することができず、単独では高い難燃化を達成できない。

【0006】金属水酸化物系難燃剤は、環境負荷が小さくクリーンな難燃剤であるが、難燃化のためには他の難燃剤に較べて多量の添加が必要となり、力学的特性の低下もさることながら、成形時の流動性に大きく劣り、特に薄肉成形品の成形時には成形自体が困難となる。

【0007】これらの問題を解決するため、リン系難燃剤（赤リン）と金属水酸化物系難燃剤（水酸化マグネシウム）が併用される場合がある。例えば、特開昭 63-243158 号公報（先行例）には赤リンと水酸化マグネシウムとを特定比にて配合し、難燃性と耐トラッキング性を両立できた旨が記述されている。

【0008】しかし先行例では、 $1.5 \sim 3\ \text{mm}$ 厚の難燃性に関しては記載されているものの、 $1/32$ インチ（約 $0.79\ \text{mm}$ ）厚の薄肉成形品の難燃性に関しては

4

一切の記述が見られない。そこで本発明者らが、先行例のポリアミド組成物、特に鉱物質補強繊維の配合量が少ない組成物による $1/32$ インチ厚の成形品で UL-94 規格の難燃性を評価した結果、燃焼時のドリップにより V-0 の難燃性を達成できないことが判明した。

【0009】また、一般的に薄肉成形品においては、上述の薄肉における高い難燃性に併せて、高い薄肉成形性、および高い剛性が求められる。しかし、先行例による組成物では、薄肉成形性（成形時の流動性）を得るためには、水酸化マグネシウム、鉱物質補強繊維、鉱物質充填剤などを極力少なく配合しなければならないが、高い剛性を得るためには、薄肉成形性を阻害する水酸化マグネシウム、鉱物質補強繊維、鉱物質充填剤などを大量に配合しなければならない、薄肉成形性と高い剛性を両立することができない。つまり、先行例による組成物では、前述の通り薄肉成形品における高い難燃性が得られないだけでなく、薄肉成形性、および高い剛性をも得ることが出来ない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、薄肉成形品における高い難燃性（特に燃焼時の液滴（ドリップ）防止性）、薄肉成形性（成形時の流動性など）、および剛性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物、およびその成形品を提供せんとするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。即ち、本発明の難燃性樹脂組成物は、少なくとも次の成分からなることを特徴とするものである。

(A) 樹脂

(B) リン系難燃剤

(C) 金属水和物

また、本発明の難燃性成形品は上記課題を解決するために次の構成を有する。即ち、本発明の難燃性成形品は、上記難燃性樹脂組成物を射出成形にて成形してなることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、前記課題、即ち、薄肉成形品における高い難燃性（特に燃焼時の液滴（ドリップ）防止性）、成形性（成形時の流動性など）、および剛性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物について鋭意検討し、高い消炎効果を有するもののドリップ防止効果が十分ではない赤リン難燃剤と、高いドリップ防止効果を有し、且つ薄肉成形性・剛性付与効果に優れる金属水和物、好ましくはマグネシウム塩と水酸化マグネシウム、またはマグネシウム酸化物とを含むマグネシウム含有物、とりわけマグネシウムオキシサルフェートを配合することにより、さらに好ましくは成分 (D) として高いドリップ防止効果を有し剛性付与効果をも有する強化繊

10

20

30

40

50

5

維とを配合することにより、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0013】本発明の難燃性樹脂組成物は、少なくとも次の成分からなることを特徴とする。

- (A) 樹脂
- (B) リン系難燃剤
- (C) 金属水和物

本発明における成分(A)とは、樹脂であり、熱可塑性、熱硬化性のどちらでも使用することができる。熱硬化性樹脂としては、例えば、不飽和ポリエステル、ビニルエステル、エポキシ、フェノール(レゾール型)、ユリア・メラミンポリイミド等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上混合した樹脂なども使用することができる。

【0014】本発明の成分(A)としては、耐衝撃性に優れ、かつ、生産性の高い射出成形が可能な熱可塑性樹脂が好ましく使用される。

【0015】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンやポリブチレン等のポリオレフィンの他、ポリオキシメチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、スチレン・アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリレート・スチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリメチレンメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン等や、これらの共重合体、変性体、および、2種類以上ブレンドした樹脂なども使用することができる。また、更に耐衝撃性向上のために、上記樹脂にエラストマー、もしくは、ゴム成分を添加した樹脂も使用することができる。

【0016】かかる成分(A)の熱可塑性樹脂としては、好ましくは強化繊維の界面接着性の面から、ポリアミド樹脂を使用するのがよい。かかるポリアミド樹脂としては、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる原料とするナイロンである。その原料の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-アミノカプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナンメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシレンジアミン、パラキシレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロ

6

ヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、および、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸などを採用することができる。本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で使用することができる。

【0017】本発明において、特に有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する上に、耐熱性や強度に優れたナイロン樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリノナンメチレンテレフタルアミド(ナイロン9T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6T/6)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー(ナイロン6I/6)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6I)、ポリドデカミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー(ナイロン12/6T)、ポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン66/6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー(ナイロン6T/6I)、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ(2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド)コポリマー(ナイロン6T/M5T)、ポリキシリレンアジパミド(ナイロンXD6)、およびこれらの混合物ないし共重合体などを好ましく使用することができる。これらの中では、ナイロン6、ナイロン66、またはナイロン6とナイロン66の共重合体、もしくは混合物がより好ましい。

【0018】また、特性(特に耐衝撃性)改良の必要性

に応じて、無水マレイン酸などによる酸変性オレフィン系重合体、エチレン/プロピレン共重合体、エチレン/1-ブテン共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体、エチレン/アクリル酸エチル共重合体、エチレン/メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン/酢酸ビニル/メタクリル酸グリシジル共重合体およびエチレン/プロピレン-g-無水マレイン酸共重合体、ABSなどのオレフィン系共重合体、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマーなどのエラストマーから選ばれる1種または2種以上の混合物を添加して、所望の特性をさらに付与した樹脂も使用することもできる。

【0019】これらのポリアミド樹脂の重合度に関しては、特に制限はないが、硫酸相対粘度 η_r が、好ましくは1.5~5.0、さらに好ましくは1.5~4.0の範囲のものが使用される。 η_r が1.5未満のものだと、流動性には優れるものの、ポリマー自体の力学的特性（特に耐衝撃性や伸度など）に大きく劣る。また、 η_r が5.0を越えるものだと、特に成形時の流動性に著しく劣り、本発明の効果である薄肉成形性に劣る。ここで、硫酸相対粘度 η_r は、98%硫酸で溶液濃度が1g/100mlになるように溶かした後、25℃の恒温槽内でオストワルド粘度計で流下速度を測定し、98%硫酸に対する試料溶液の粘度比（流下秒数比）で表される。

【0020】かかる熱可塑性樹脂には、その目的に応じて、充填材、難燃剤、難燃助剤、顔料、染料、滑剤、離型剤、相溶化剤、分散剤、結晶核剤、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、流動性改質剤、発泡剤、抗菌剤、制振剤、防臭剤、撓動性改質剤、導電性付与剤、帯電防止剤等の任意の添加剤を使用することができる。

【0021】本発明で使用するポリアミド樹脂として最も有用なものとしては、ナイロン6が挙げられる。ナイロン6を使用した場合、本発明の一つの効果である薄肉成形性（成形時の流動性）を更に一層高く発現することができる。該ナイロン6の重合度に関しては、硫酸相対粘度 η_r が、1.5~2.7の範囲のものが好ましい。より好ましくは1.8~2.6の範囲であり、更に好ましくは2.0~2.5の範囲である。とりわけ好ましくは、2.1~2.4の範囲である。

【0022】また、本発明で使用する有用なポリアミド樹脂としては、上記ナイロン6の他に、半芳香族ポリアミド樹脂もしくは非晶性ポリアミド樹脂を挙げることができる。

【0023】かかる半芳香族ポリアミド樹脂とは、分子鎖中に芳香環を有しているものを指し、一般的にはジアミン、もしくはジカルボン酸などの原料の内、一方が芳香環を有し、他方が α 、 ω -直鎖脂肪族であるものなどを指す。それらの種類や組み合わせは特に限定されない

が、特に有用な半芳香族ポリアミド樹脂は、200℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としては、ポリノナンメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン66/6T）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリカプロアミドコポリマー（ナイロン6T/6）、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66/6I）、ポリドデカミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン12/6T）、ポリヘキサメチレンアジバミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66/6T/6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6T/6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリ（2-メチルペンタメチレンテレフタルアミド）コポリマー（ナイロン6T/M5T）、ポリキシリレンアジバミド（ナイロンXD6）、およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0024】本発明で使用する半芳香族ポリアミド樹脂として、更に有用なものとしては、ナイロンXD6、ナイロン6T/6I、またはナイロン66/6I/6コポリマー、およびそれらの混合物などが挙げられ、一層有用なものとしては、メタキシリレンアジバミドとアジピン酸との縮重合体であるポリメタキシリレンアジバミドが挙げられる。

【0025】また、非晶性ポリアミド樹脂とは、示差走査熱量測定装置による測定において、350℃までに結晶融解熱のピークが観察されないものを指す。

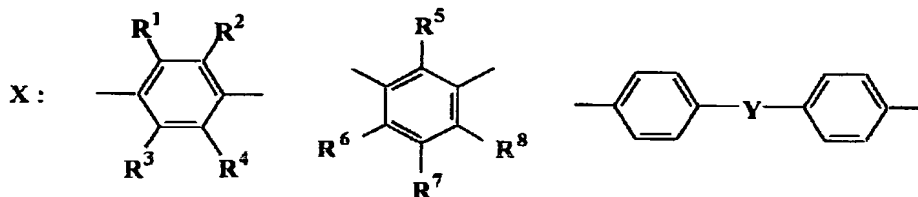
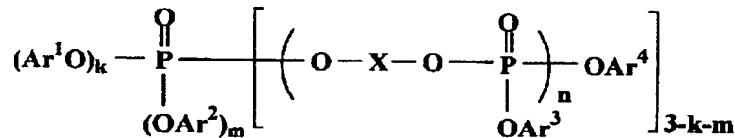
【0026】これら半芳香族ポリアミド樹脂、もしくは非晶性ポリアミド樹脂を配合することにより樹脂の収縮が抑制され、ヒケやウェルド部の膨らみなどの成形品外観欠陥を最小限に留めることができ、外観品位に優れる。これらポリアミド樹脂の配合率は、該組成物全量を100重量%とした場合、3~20重量%が好ましく、特に好ましくは5~18重量%である。なぜならば、前記数値範囲の下限値を下回ると前記の効果が得られ難く、前記数値範囲の上限値を上回ると特に半芳香族ポリアミド樹脂の場合、耐衝撃性において問題が生じる可能性があるからである。

【0027】本発明で使用するポリアミド樹脂として、とりわけ有用なものとしては、脂肪族ナイロン樹脂と、半芳香族ポリアミド樹脂および/もしくは非晶性ポリアミド樹脂との混合物が挙げられる。より具体的には、ナイロン6とポリメタキシリレンアジバミドとの混合物などをとりわけ好ましい例として挙げるができる。

【0028】特にナイロン6などの脂肪族ポリアミド樹脂と、ポリメタキシリレンアジバミドなどの半芳香族ポ

リアミド樹脂および／もしくは非晶性ポリアミド樹脂とを併用する場合、その配合比率は、ポリアミド樹脂全量を 100 重量%とした場合、脂肪族ポリアミド樹脂 10～100 重量%に対して半芳香族ポリアミド樹脂および／もしくは非晶性ポリアミド樹脂 0～90 重量%が好ましく、より好ましくは脂肪族ポリアミド樹脂 30～100 重量%に対して半芳香族ポリアミド樹脂および／もしくは非晶性ポリアミド樹脂 0～70 重量%、更に好ましくは脂肪族ポリアミド樹脂 60～100 重量%に対して半芳香族ポリアミド樹脂および／もしくは非晶性ポリアミド樹脂 0～40 重量%である。配合比率が該範囲を超えた場合、得られた成形品の衝撃強度、強度などの力学的特性と、成形品の外観品位と、成形性（成形時の流動性など）とのバランスのとれた材料が得られないので好ましくない。

【0029】脂肪族ポリアミド樹脂と、半芳香族ポリアミド樹脂および／もしくは非晶性樹脂との混合物を使用する場合、それらの混合形態に関して特に制限はないが、両成分がお互いに相溶し、両樹脂が海島構造などの相分離した形態をとらないことが本発明の効果を十分に発現するため好ましい。また、それらの混合方法に関しても特にその制限はないが、両樹脂成分を十分に相溶させるために、2軸押出機を用いて混合する方法を利用するのが好ましい。なお、両樹脂の混合において、強化繊維は同時に混合されても、別途混合されてもよい。



【0035】まず前記化学式 1 で表される難燃剤の構造について説明する。前記化学式 1 の式中 n は 0 以上の整数である。また k、m は、それぞれ 0 以上 2 以下の整数であり、かつ k+m は、0 以上 2 以下の整数であるが、好ましくは k、m はそれぞれ 0 以上 1 以下の整数、特に好ましくは k、m はそれぞれ 1 である。

【0036】また前記化学式 1 の式中、R¹～R⁸は同一または相異なる水素または炭素数 1～5 のアルキル基を表す。ここで炭素数 1～5 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、などが挙げられるが、水素、メチル基、エチル基が好ましく、とりわけ水素が好ましい。

【0030】本発明における成分 (B) とはリン系難燃剤であり、リンを含有する有機または無機化合物であれば特に制限はなく、例えばポリリン酸アンモニウム、ポリホスファゼン、ホスフェート、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキシド、赤リンなどが挙げられ、これらを単独で用いても併用してもよい。中でもポリリン酸アンモニウム、芳香族ホスフェート、赤リンが好ましい。

【0031】本発明に使用されるポリリン酸アンモニウムとは、一般式 (NH₄)_{n+2}P_nO_{3n+1} (ただし n は 20～1000 の整数) で表すことができる化合物である。またポリリン酸アンモニウム単体は加水分解を受けやすいため、該ポリリン酸アンモニウムを熱硬化樹脂で被覆もしくはマイクロカプセル化したものや、メラミンモノマーや他の含窒素有機化合物等で該ポリリン酸アンモニウム粒子を被覆したものが好ましく使用できる。

【0032】好ましいポリリン酸アンモニウムの市販品としてはヘキスト社製“Exolit 422”、“Exolit 462”、チッソ社製“テラージュ C60”など、およびそれら相当品が挙げられる。

【0033】本発明に使用される芳香族ホスフェートとは、下記化学式で表されるものである。

【0034】

【化 1】

【0037】また Ar¹、Ar²、Ar³、Ar⁴は同一または相異なるフェニル基あるいはハロゲンを含む有機残基で置換されたフェニル基を表す。具体例としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、メシチル基、ナフチル基、インデニル基、アントリル基などが挙げられるが、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基が好ましく、特にフェニル基、トリル基、キシリル基が好ましい。

【0038】また Y は直接結合、O、S、SO₂、C(CH₃)₂、CH₂、CHPh を表し、Ph はフェニル基を表す。

【0039】好ましい芳香族ホスフェートの市販品としては、大八化学社製“PX-200”、“PX-201”、“CR-733S”、“CR-741”、“TP

P”など、およびそれら相当品が挙げられる。

【0040】本発明で使用するリン系難燃剤の中でも、赤リンは、難燃剤中のリン原子の含有量が高いことにより、少量の添加量で高い難燃性を得られることから、とりわけ好ましい。赤リンはそのままでは不安定であり、また、水に徐々に溶解したり、水と徐々に反応する性質を有するので、赤リン難燃剤としては、これを防止する処理を施したものがよい。このような赤リンの処理方法としては、(1)特開平5-229806号公報に記載の赤リンの粉碎を行わず、赤リン表面に水や酸素との反応性が高い破砕面を形成させずに赤リンを微粒子化する方法、(2)赤リンに水酸化アルミニウムまたは水酸化マグネシウムを微量添加して赤リンの酸化を触媒的に抑制する方法、(3)赤リンをパラフィンやワックスで被覆し、水分との接触を抑制する方法、(4)ε-カプロラクタムやトリオキサンと混合することにより安定化させる方法、(5)赤リンをフェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆することにより安定化させる方法、(6)赤リンを銅、ニッケル、銀、鉄、アルミニウムおよびチタンなどの金属塩の水溶液で処理して、赤リン表面に金属リン化合物を析出させて安定化させる方法、(7)赤リンを水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化チタン、水酸化亜鉛などで被覆する方法、(8)赤リン表面に鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、スズなどで無電解メッキ被覆することにより安定化させる方法およびこれらを組合せた方法が挙げられるが、好ましくは、上記(1)、(5)、(7)の方法であり、特に好ましくは、(1)、(5)の方法である。前記(5)の方法において、熱硬化性樹脂の中で、フェノール系熱硬化性樹脂、エポキシ系熱硬化性樹脂で被覆された赤リンが耐湿性の面から好ましく使用することができ、特に好ましくはフェノール系熱硬化性樹脂で被覆された赤リンである。

【0041】また、赤リンの平均粒径は、難燃性、力学的特性、耐湿熱特性およびリサイクル使用時の粉碎による赤リンの化学的・物理的劣化を抑える点から、0.01~35μmのものが好ましく、さらに好ましくは、0.1~30μmのものである。

【0042】なお赤リンの平均粒径は、一般的なレーザー一回折式粒度分布測定装置により測定することが可能である。粒度分布測定装置には、湿式法と乾式法があるが、いずれを用いてもかまわない。湿式法の場合は、赤リンの分散溶媒として、水を使用することができる。この時アルコールや中性洗剤により赤リン表面処理を行ってもよい。また分散剤として、ヘキサメタリン酸ナトリウムやピロリン酸ナトリウムなどのリン酸塩を使用することも可能である。また分散装置として超音波バスを使用することも可能である。

【0043】また、本発明で使用する赤リンの平均粒

径は上記のごとくであるが、赤リン中に含有される粒径の大きな赤リン、すなわち粒径が75μm以上の赤リンは、難燃性、力学的特性、耐湿熱性、リサイクル性を著しく低下させるため、粒径が75μm以上の赤リンは分級などにより除去することが好ましい。粒径が75μm以上の赤リン含量は、難燃性、力学的特性、耐湿熱性、リサイクル性の面から、10重量%以下が好ましく、さらに好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。下限に特に制限はないが、0に近いほど好ましい。

【0044】ここで赤リンに含有される粒径が75μmの赤リン含量は、75μmのメッシュにより分級することで測定することができる。すなわち赤リン100gを75μmのメッシュで分級した時の残さ量Z(g)より、粒径が75μm以上の赤リン含量は $Z/100 \times 100$ (%)より算出することができる。

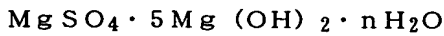
【0045】また、本発明で使用する赤リンの熱水中で抽出処理した時の導電率(ここで導電率は赤リン5gに純水100mLを加え、例えばオートクレーブ中で、121℃で100時間抽出処理し、赤リンろ過後のろ液を250mLに希釈した抽出水の導電率を測定する)は、得られる成形品の耐湿性、機械的強度、耐トラッキング性、および表面性の点から通常0.1~1000μS/cmであり、好ましくは0.1~800μS/cm、さらに好ましくは0.1~500μS/cmである。

【0046】また、本発明で使用する赤リンのホスフィン発生量(ここでホスフィン発生量は、赤リン5gを窒素置換した内容量500mLの例えば試験管などの容器に入れ、10mmHgに減圧後、280℃で10分間加熱処理し、25℃に冷却し、窒素ガスで試験管内のガスを希釈して760mmHgに戻したのちホスフィン(リン化水素)検知管を用いて測定し、つぎの計算式で求める。ホスフィン発生量(ppm)=検知管指示値(ppm)×希釈倍率)は、得られる組成物の発生ガス量、押出し、成形時の安定性、熔融滞留時機械的強度、成形品の表面外観性、成形品による端子腐食などの点から通常100ppm以下のものが用いられ、好ましくは50ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下である。

【0047】好ましい赤リンの市販品としては、燐化学工業社製“ノーバエクセル”140、“ノーバエクセル”F5等、およびそれら相当品が挙げられる。

【0048】本発明における成分(C)とは、金属水和物である。好ましくは、少なくともマグネシウム塩と、水酸化マグネシウムまたはマグネシウム酸化物を含むマグネシウム含有物である。これには結晶水などが含まれていて良い。マグネシウム塩としては、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩などがあり得るが、工業的にウイスカ状のものが得られている硫酸塩を用いた場合のものが好まし

い。つまり、特に限定されるものでないが、好適な例はマグネシウムオキシサルフェートである。マグネシウムオキシサルフェートは、水酸化マグネシウムと硫酸マグネシウムと水よりなる。本発明で使用されるマグネシウムオキシサルフェートは、その粉末X線屈折スペクトルがASTM No. 7-415のそれとよく一致しており、代表的には該ASTM No. 7-415記載の次の示性式で表すことができると考えられる。



($n=0\sim3$ の整数)

または、次の示性式で表されるものでもよい。



($n=0\sim8$ の整数)

本発明で使用されるマグネシウムオキシサルフェートは、斜方晶系に属する無機質結晶であり、形態は多種存在する。標準的な繊維状結晶では、長さ $1\sim1000\mu\text{m}$ 、直径 $0.1\sim10\mu\text{m}$ 、アスペクト比 100 以下であるが、本発明のマグネシウムオキシサルフェートとして好ましくは、長さ $10\sim50\mu\text{m}$ 、直径 $0.3\sim2\mu\text{m}$ 、アスペクト比 $5\sim100$ である。

【0049】マグネシウムオキシサルフェートの製造方法としては、炭酸マグネシウムの複分解、水酸化マグネシウム、または酸化マグネシウムと、硫酸マグネシウム水溶液との水熱反応、水酸化マグネシウムと、硫酸溶液との水熱反応、などの例を挙げることができる。より好ましい例としては、硫酸マグネシウム水溶液に水酸化マグネシウム、または酸化マグネシウムを分散させた後、 $100\sim300^\circ\text{C}$ の温度に加熱する水熱反応による製造方法を挙げることができる。

【0050】マグネシウムオキシサルフェートとしては、表面処理剤で表面処理がしてあっても、無処理でもよい。表面処理剤としては、例えば、ステアリン酸などの飽和高級脂肪酸、オレイン酸などの不飽和高級脂肪酸、そのアルカリ金属塩、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤、オルトリン酸とステアリルアルコールとのモノ、またはジエステルであって、それらの酸、またはアルカリ金属塩などのリン酸部分エステルなどが挙げられる。また、熱安定性向上のために、フェノール系、メラミン系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系などの熱硬化性樹脂で被覆してもよい。より好ましくは、成形中に成分(A)と化学的相互反応を極力起こさない表面処理剤で表面処理が施されているのがよい。成形中に著しく化学的相互反応を起こす表面処理が施されている場合、薄肉成形性(成形時の流動性)に劣り、本発明の効果を十分に発現できない。表面処理剤の表面処理量は、マグネシウムオキシサルフェート 100 重量部当たり $0.1\sim10$ 重量部が好ましい。

【0051】本発明で使用されるマグネシウムオキシサルフェートの形態としては、繊維状であるのが好まし

い。ここでいう繊維状とは、連続繊維状でも不連続繊維状でもよく、更にウスカ状のものも含まれる。より具体的には、成分(C)中の 50 重量%以上がアスペクト比が 5 以上の繊維状の形態を有するのが好ましい。アスペクト比が 5 未満である場合、ドリップ防止効果が低下するだけでなく、薄肉成形性、剛性付与率にも劣り、本発明の効果を十分に発現できないため好ましくない。

【0052】好ましいマグネシウムオキシサルフェートの市販品としては、宇部マテリアルズ社製“モスハイジ”など、およびその相当品が挙げられる。

【0053】本発明では更に成分(D)として強化繊維を含有していることが好ましい。本発明における成分(D)は、強化繊維である。本発明で使用する強化繊維としては、PAN系、ピッチ系、レーヨン系などの炭素繊維、S-ガラス、E-ガラスなどのガラス繊維、アラミド繊維、の他にポロン繊維やシリコンカーバイド繊維やシリコンナイトライド繊維などの無機繊維、ステンレス鋼繊維や銅繊維等の金属繊維、ポリステル繊維やナイロン繊維やポリフェニレンサルファイド繊維等の有機繊維などが例として挙げられ、これらにニッケルや銅などの金属被覆など、後加工を加えた繊維や、これらを2種類以上ブレンドした繊維も含まれる。

【0054】本発明で使用する強化繊維としては、平均繊維径は $1\sim20\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $2\sim12\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $3\sim10\mu\text{m}$ である。平均繊維径が $1\mu\text{m}$ 未満では、熱可塑性樹脂の連続した強化繊維束中への含浸が困難となり、成形品中での強化繊維の分散性に劣るなどの問題を生じる。一方、平均繊維径が $20\mu\text{m}$ を超えると、力学的特性に優れる成形品が得られず、所望の補強効果が得られない。

【0055】また、本発明で使用する強化繊維としては、成形時における繊維破断をできるだけ回避するため、引張破断伸度が 1.5% 以上の強化繊維を用いるのがよい。望ましくは、引張破断伸度が 1.7% 以上がよく、更に望ましくは引張破断伸度が 1.9% 以上がよい。一方、繊維強化樹脂成形品の高強度・高剛性を維持するためには、強化繊維がある程度高い強度・弾性率を保持しなければならないため、引張破断伸度が 5.0% 以下の強化繊維を用いるのがよい。望ましくは引張破断伸度が 4.5% 以下がよく、更に望ましくは引張破断伸度が 4.0% 以下がよい。

【0056】本発明で使用する強化繊維は、シランカップリング剤、アルミネートカップリング剤、チタネートカップリング剤などで表面処理、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、エステル系樹脂、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アミド系樹脂、後に詳細に述べる本発明における成分(F)であるフェノール系共重合体、成分(G)である液晶性樹脂などで集束処理されていてもよい。

【0057】本発明で使用する強化繊維として望ましく

は、成形品において高剛性・軽量化が達成でき、更に導電性付与による電界シールド効果などが期待できる炭素繊維、もしくは炭素繊維を含有するものがよい。更に望ましくは、引張強度と弾性率とのバランスに優れるPAN系炭素繊維、もしくはPAN系炭素繊維を含有するものがよい。特に成形品に高い電界シールド効果を付与したい場合、炭素繊維の他に、炭素繊維にニッケル、銅、銀、金等の金属を1層以上炭素繊維に被覆したものをを用いることが好ましい。前記成形品は、軽量化が可能であることから、特に携帯用の電気・電子機器部材用途に一層好適となる。

【0058】本発明で使用する炭素繊維としては、X線光電子分光法により測定される炭素繊維表面の酸素

(O)と炭素(C)の原子数の比である表面官能基量(O/C)が、0.05~0.4の範囲にあるものが好ましい。O/Cが0.05より小さいことは、炭素繊維表面に樹脂との接着に寄与するような官能基が非常に少ないことを意味している。炭素繊維と樹脂の接着性が劣ると、成形品に高い力学特性が期待できない。逆にO/Cが0.4より大きいことは、炭素繊維表面の酸化、もしくはアルカリ処理などが必要以上に行われており、炭素の結晶構造が破壊されて、炭素繊維表面に脆弱層が形成されていることを意味している。この場合もO/Cが低すぎる場合と同様、繊維表面付近で破壊が生じやすいため、成形品に高い力学特性が期待できない。更に、O/Cを0.05~0.4の範囲にすることは、成形品中の炭素繊維の分散性など、炭素繊維と樹脂との接着性以外にも好ましい効果をもたらす。

【0059】表面官能基(O/C)は、X線光電子分光法により次のような手順によって求められる。まず、溶媒でサイジング剤などの樹脂を除去した炭素繊維、もしくは炭素繊維束をカットして、銅製の試料支持台上に拵げた状態でならべた後、光電子脱出角度を90度とし、X線源としてMgK α 1, 2を用い、試料チャンパー中を 1×10^{-8} Torrに保つ。測定時の帯電に伴うピークの補正としてC1sの主ピークの運動エネルギー値

(K. E.)を969 eVに合わせる。C1sピーク面積は、K. E.として958~972 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。O1sピーク面積は、K. E.として714~726 eVの範囲で直線のベースラインを引くことにより求める。ここで表面官能基量(O/C)とは、前記O1sピーク面積とC1sピーク面積の比から、装置固有の感度補正值を用いて原子数比として算出する。

【0060】本発明で使用する成分(D)の配合率は、3~40重量%の範囲であるのが好ましい。3重量%より少ない場合はドリップ防止効果、および剛性付与効果に劣ることがある。また、40重量%より多い場合には薄肉流動性(成形時の流動性)に劣ることがある。より好ましくは5~35重量%、更に好ましくは8~30重

量%の範囲で配合されているのがよい。

【0061】該組成物全量を100重量%とした場合、各成分が次の配合率であるのがよい。

(B) 1~25重量%

(C) 3~35重量%

成分(B)は、1重量%より少なくても、25重量%より多くても高い難燃性が達成できない。成分(C)は3重量%より少ない場合はドリップ防止効果に劣り、35重量%より多い場合には薄肉成形性(成形時の流動性)に劣る。

【0062】望ましくは、各成分が次の配合率であるのがよい。

(B) 1~20重量%

(C) 3~30重量%

更に望ましくは、各成分が次の配合率であるのがよい。

(B) 3~15重量%

(C) 5~25重量%

また、上記の各成分(B)および成分(C)の配合率が、3~50重量%の範囲であることがより好ましい。

【0063】該和が3重量%以上であるとより高い難燃性を達成することができる。また、50重量%以下であると、薄肉成形性(成形時の流動性)が向上するだけでなく、成形品の力学的特性(特に衝撃強度)も向上するため、より好ましい。

【0064】本発明の難燃性樹脂組成物は、更に成分(E)としてカーボンブラックを含有することができる。本発明で使用するカーボンブラックとしては、例えばファーンズブラック(原料油を高温炉で燃焼させて製造)、アセチレンブラック(アセチレンガスの発熱分解により製造)、サーマルブラック、チャンネルブラックなどが挙げられ、これらを2種類以上ブレンドしたカーボンブラックでもよい。カーボンブラックとして望ましくは、本発明の一つの効果である成形時の流動性を発現することが出来るファーンズブラックがよい。

【0065】カーボンブラックの添加量は、難燃性・成形性の面から、難燃性樹脂組成物全量を100重量%とした場合、0.1~10重量%が好ましく、特に好ましくは0.5~8重量%である。

【0066】本発明で使用する好ましいカーボンブラックとしては、ラマンシフト 1360 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの極大値 I_1 と、ラマンシフト 1500 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの極小値 I_2 との、ラマン散乱強度比 I_2/I_1 が、0.4~0.8の範囲にあるカーボンブラックを例として挙げる事ができる。

【0067】一般的に、カーボンブラックの分散性等の基本的な特性は、その製造条件により大きく変化し、前記製造条件はカーボンブラックの結晶構造に大きく影響を及ぼす。炭素材料であるカーボンブラックは、ラマンスペクトルの測定により、その結晶構造(ここではグラフアイト構造)の発達具合が推定が可能となる。つま

り、カーボンブラックの基本的特性は、ラマンスペクトルを測定するだけで、簡易に把握できるといえる。

【0068】すなわち、本発明におけるカーボンブラックは、かかるラマンスペクトルのラマンバンドの極大値 I_1 と、ラマンバンドの極小値 I_2 との、ラマン散乱強度比 I_2 / I_1 が、0.4~0.8という特定な範囲にあるものを選択して、これを使用することが好ましい。

【0069】ここで、前記 I_2 / I_1 は、ベースライン補正後のラマンバンドの散乱強度についてのものである。上記ベースライン補正とは、 $600\text{ cm}^{-1} \sim 2200\text{ cm}^{-1}$ のラマンシフト範囲において、ラマンスペクトルのベースラインを直線近似し、その近似直線からの距離をラマン散乱強度とし、測定時のベースラインの傾きを補正する操作のことをいう。なお、後述の I_2 / I_3 についても、いずれもベースライン補正後のラマンバンドの散乱強度についてのものである。

【0070】本発明は、かかる特定な構成を有するカーボンブラックを用いた場合、特異的に高い薄肉成形性

(特に成形時の流動性)、導電性、および外観品位を兼ね備えた難燃性樹脂組成物を提供することができる。すなわち、本発明では、特定なラマンスペクトルを有するカーボンブラックである場合、上記高い薄肉成形性、導電性、および外観品位を同時に満足するという優れた効果を達成することができる。前記ラマンスペクトルによる選定は、カーボンブラックの様々な特性を各々測定することなく、簡便に、かつ、正確に選定することができることから、工業の見地からも非常に有意義である。

【0071】かかるカーボンブラックとしては、その一つの選択要件は、 I_2 / I_1 が、0.4~0.8であるが、望ましくは0.50~0.77、さらに望ましくは0.65~0.75の範囲にあるカーボンブラックを選択して使用するのがよい。とりわけ望ましくは0.66~0.71の範囲である。すなわち、この I_2 / I_1 が、0.4~0.8の範囲外のカーボンブラックを用いた場合には、高い導電性は達成できるものの、薄肉成形性(成形時の流動性)、外観品位に著しく劣るものとなる場合があり、導電性と薄肉成形性と外観品位とを兼ね備えた難燃性樹脂組成物が得られにくい。すなわち、 I_2 / I_1 が0.4未満であるカーボンブラックの場合は、導電性はともかく、成形時の流動性が大きく劣る場合がある。

【0072】また、本発明のカーボンブラックとしての別の選択方法の一つは、ラマンシフト 1500 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの極小値 I_2 と、ラマンシフト 1580 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの極大値 I_3 とのラマン散乱強度比 I_2 / I_3 が、0.4~0.7、望ましくは0.50~0.67、更に望ましくは0.56~0.65の範囲にあるカーボンブラックを選択して使用するのがよい。とりわけ望ましくは0.57~0.61の範囲である。

【0073】かかるカーボンブラック、つまり I_2 / I_3 が、0.4~0.7の範囲にあるカーボンブラックと、その範囲外のカーボンブラックとの効果的な違いは、前記方法で選択したものの場合と同様であり、該範囲外のものは、高い導電性は達成できるものの、成形時の流動性に著しく劣る場合があり、導電性と薄肉成形性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物が得られにくい。流動性において、該範囲内のものに比して、範囲外の場合には低い流動性を示す点で、更に流動性にシビアな性質を示すカーボンブラックを選ぶことができる。

【0074】本発明において、上述の成分(E)よりも、さらに好ましいカーボンブラックとして、 I_2 / I_1 が、0.4~0.8の範囲であり、且つ I_2 / I_3 が、0.4~0.7の範囲にあるカーボンブラックは、さらに優れた高導電化と高薄肉成形性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物を確実に提供することができる。この選択方法で選んだカーボンブラックを用いた場合は、先に説明した方法で選択したものに比して、同等の流動性の差異で示される上に、確実に本発明の課題を満足する難燃性樹脂組成物を提供することができる利点がある。

【0075】ラマンスペクトルの測定法は、レーザーラマン分光法により測定する。ラマンスペクトルの測定は、樹脂に配合する前のカーボンブラックから測定してもよいし、ポリアミド樹脂組成物、もしくは、その成形品中からカーボンブラックを分離した後に測定してもよい。前者から測定する場合は、マクロラマン(レーザースポット径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度)、後者から測定する場合は、顕微ラマン(レーザースポット径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度)にて測定を行うのが好ましい。本発明では、Jobin Yvon社製Ramanor T-64000を用いて測定を行った。

【0076】樹脂成形品からのカーボンブラックの分離は、配合物の比重差を利用して行うのがよい。かかるカーボンブラックの分離手法の具体的手段の一例を以下に記述する。

【0077】まず、成形品をカーボンブラックを侵さずに樹脂を溶解する溶媒に浸漬し、完全に樹脂を溶解させる。その後、 5000 rpm にて30分間遠心分離を行い、更に遠心分離後の上澄み液を 30000 rpm にて30分間超遠心分離を行う。超遠心分離後の上澄み液を、PTFEフィルター($0.2\text{ }\mu\text{m}$)で濾過することによりカーボンブラックを分離する。この場合のラマンスペクトルの測定は、顕微ラマンにより上記分離による回収物中の黒色微粒子部分について行うのが好ましい。

【0078】本発明では、成分(E)の他にも充填材として、例えば、マイカ、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスフレーク、ガラスマイクロバルーン、クレイ、二硫化モリブデン、ワラストナイト、酸化チタン、酸化亜鉛、ポリリン酸カルシウム、グラファイト、チタン酸カリウムウイスカ、ホウ酸

10

20

30

40

50

アルミウスカなどを使用できる。これらの充填材は単独でも、2種類以上ブレンドしたものでよい。本発明で用いられる充填材としては、ポリアミド樹脂との相性、力学的特性、コストのバランスから、ワステナイト、チタン酸カリウムが好ましい。

【0079】本発明の難燃性樹脂組成物は、更に成分(F)としてフェノール系重合体を含有してもよい。特に、ポリアミド樹脂、とりわけナイロン6と成分(F)が混合されていると、本発明の一つの効果である成形時の流動性をより高く発現することができる。かかる成分(F)の例としては、フェノール、もしくはフェノールの置換基誘導体(前駆体a)と、二重結合を2個有する脂肪族炭化水素(前駆体b)の縮合反応により得られるフェノール系重合体などが挙げられる。縮合反応は、強酸、もしくはルイス酸の存在下に行うことができる。また、成分(F)は、前駆体aと、系内で前駆体bを生成する化合物を同様の条件で反応させて得ることもできる。

【0080】該前駆体aとしては、フェノールのベンゼン核上に、アルキル基、ハロゲン原子、水酸基より選ばれる置換基を1~3個有するものが好ましく用いられる。具体的には、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノール、ノニルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、クロロフェノール、プロモフェノール、クロロクレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、オルシノールなどの例が挙げることができ、これらを複数種用いてもよい。特に好ましいものとしては、フェノール、クレゾールが挙げられる。

【0081】該前駆体bとしては、環状構造を有していなくても、有していてもよい。環状構造を有していないものとしては、ブタジエン、イソプレン、ペンタジエン、ヘキサジエンなどの例を挙げることができる。環状構造を有するものとしては、単環性の化合物では、シクロヘキサジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロヘプタジエン、シクロオクタジエン、 $C_{10}H_{16}$ の分子式で表される単環式モノテルペン(ジペンテン、リモネン、テルピノレン、テルピネン、フェランドレン)など、二環性の化合物では、2, 5-ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、 $C_{15}H_{24}$ の分子式で表される二環式セスキテルペン(カジネン、セリネン、カリオフィレン)など、三環性の化合物では、ジシクロペンタジエンなどの例を挙げることができ、これらを複数種用いてもよい。該前駆体bとしては、炭素数6~15のものが好ましく、また環状構造を有するものが好ましい。環状構造を有するものは、分子鎖が比較的剛直になり、力学的特性に対して有利に寄与する。特に好ましいものとしては、 $C_{10}H_{16}$ の分子式で表される単環式モノテルペン、ジシクロペンタジエンが挙げられる。

【0082】また、系内で前駆体bを生成する化合物と

しては、異性化によりジペンテンを生成するピネン、カンフェンなどの例を挙げることができ、これらを複数種用いてもよい。

【0083】本発明の成分(F)として特に優れたものとしては、前駆体aを2分子に対して、前駆体bを1分子付加した、極性の比較的高いものが挙げられる。特に、ポリアミド樹脂、とりわけナイロン6と混合した場合、親和性に優れるため好ましい。

【0084】これら成分(F)は、重量平均分子量が200以上1000以下であることが好ましい。分子量が200未満であると、熱安定性に劣るため、成形中に揮発し、成形品中にボイドなどの欠点を発生させる。一方、分子量が1000を超えると、薄肉成形性(成形時の流動性)に劣り、本発明の効果を十分に発現できないため、好ましくない。ここで、重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ法(GPC)を用い、検出器としてレーザーを用いた低角度光散乱光度計(LALLS)を使用して測定した。

【0085】本発明で用いる成分(F)の配合率は、難燃性樹脂組成物全量を100重量%とした場合、0.01~30重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%であり、更に好ましくは1~8重量%である。成分(F)の配合率が少なすぎたり、多すぎたりする場合、薄肉成形品における難燃性、成形性、且つ耐衝撃性、強度などの力学的特性のバランスのとれた材料が得られないので好ましくない。

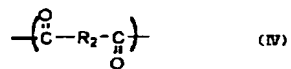
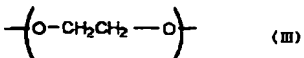
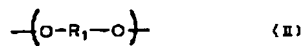
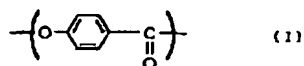
【0086】同様に、本発明の難燃性樹脂組成物は、更に成分(G)として液晶性樹脂を含有してもよい。ポリアミド樹脂、とりわけナイロン6と成分(G)が混合されていると、本発明の一つの効果である成形時の流動性を一層高く発現することができる。かかる成分(G)とは液晶性樹脂であり、熔融時に異方性を形成し得る樹脂のことを指す。液晶性樹脂としては、液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミド、液晶ポリカーボネート、液晶ポリエステルエラストマーなどの例が挙げられ、なかでも分子鎖中にエステル結合を有するものが好ましく、特に液晶ポリエステル、液晶ポリエステルアミドなどが好ましく用いられる。但し、液晶性樹脂を混合する場合には、ポリアミド樹脂の末端基(特にアミド基)を、例えば酸無水物などで封止しておくのが好ましい。

【0087】本発明に好ましく使用できる液晶性樹脂は芳香族オキシカルボニル単位として

-ヒドロキシ安息香酸からなる構造単位を含む液晶性ポリエステルであり、また、エチレンジオキシ単位を必須成分とする液晶性ポリエステルも好ましく使用できる。さらに好ましくは下記構造単位(I)、(II)、(IV)からなるポリエステルあるいは(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなるポリエステルであり、最も好ましいのは(I)、(II)、(III)、(IV)の構造単位からなるポリエステルである。

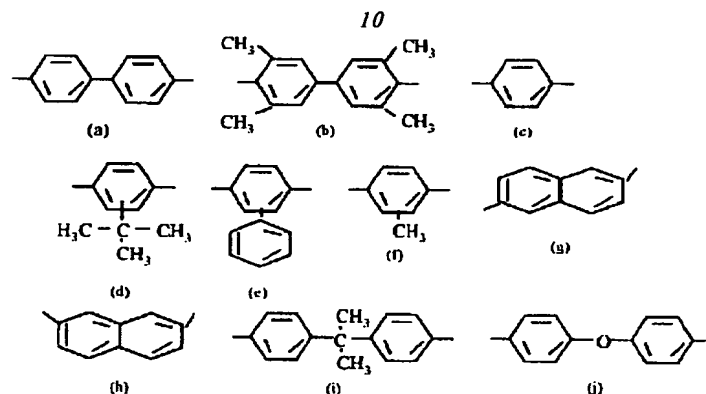
【0088】

【化 2】

【0089】（ただし式中のR₁は

【0090】

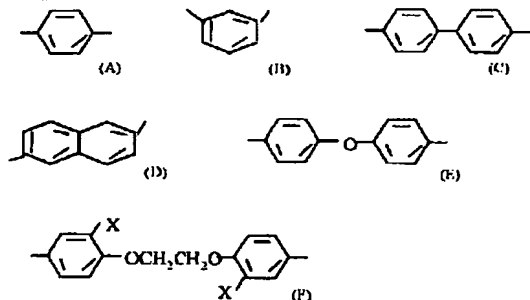
【化 3】



【0091】の(a)～(j)から選ばれた一種以上の基を示し、R₂は

【0092】

【化 4】



【0093】の(A)～(F)から選ばれた一種以上の基を示す。また、式中Xは水素原子または塩素原子を示す。)

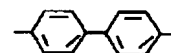
なお、構造単位(II)および(III)の合計と構造単位(IV)は実質的に等モルであることが好ましい。

【0094】上記構造単位(I)はp-ヒドロキシ安息香酸から生成した構造単位であり、構造単位(II)は4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、t-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよび4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルから選ばれた一種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物から生成した構造単位を、構造単位(III)はエチレングリコールから

生成した構造単位を、構造単位(IV)はテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸および4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸から選ばれた一種以上の芳香族ジカルボン酸から生成した構造単位を各々示す。これらのうちR₁が

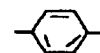
30 【0095】

【化 5】

【0096】であり、R₂が

【0097】

【化 6】



【0098】であるものが特に好ましい。

40 【0099】上記構造単位(I)、(II)、(III)および(IV)の共重合量は任意である。しかし、本発明の特性を発揮させるためには次の共重合量であることが好ましい。

【0100】すなわち、上記構造単位(I)、(II)、(III)、(IV)からなる共重合体の場合は、上記構造単位(I)および(II)の合計は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して30～95モル%が好ましく、40～93モル%がより好ましい。また、構造単位(III)は構造単位(I)、(II)および(III)の合計に対して70～5モル%が好ましく、60～7モル%がより好ましい。また、構造単位(I)と(II)のモル比 [(I)/(II)] は好ましくは75

／25～95／5であり、より好ましくは78／22～93／7である。また、構造単位(IV)は構造単位(II)および(III)の合計と実質的に等モルであることが好ましい。

【0101】一方、上記構造単位(II)を含まない場合は流動性の点から上記構造単位(I)は構造単位(I)および(III)の合計に対して40～90モル%であることが好ましく、60～88モル%であることが特に好ましく、構造単位(IV)は構造単位(III)と実質的に等モルであることが好ましい。

【0102】また液晶性ポリエステルアミドとしては、上記構造単位(I)～(IV)以外にp-アミノフェノールから生成したp-イミノフェノキシ単位を含有した異方性溶融相を形成するポリエステルアミドが好ましい。

【0103】なお、上記好ましく用いることができる液晶性ポリエステル、液晶性ポリエステルアミドは、上記構造単位(I)～(IV)を構成する成分以外に3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、2, 2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルハイドロキノ、3, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4'-ジヒドロキシビフェニルなどの芳香族ジオール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどの脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノ安息香酸などを液晶性を損なわない程度の範囲でさらに共重合せしめることができる。

【0104】本発明で使用する液晶性樹脂は、ペンタフルオロフェノール中で対数粘度を測定することが可能である。その際、0.1g/dlの濃度で60℃で測定した値で0.5～15.0dl/gが好ましく、1.0～3.0dl/gが特に好ましい。

【0105】また、本発明における液晶性樹脂の溶融粘度は0.5～500Pa・sが好ましく、特に1～250Pa・sがより好ましい。また、流動性により優れた組成物を得ようとする場合には、溶融粘度を50Pa・s以下とすることが好ましい。

【0106】なお、この溶融粘度は融点(T_m) + 10℃の条件で、ずり速度1,000(1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

【0107】ここで、融点(T_m)とは示差熱量測定において、重合を完了したポリマを室温から20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T

ml)の観測後、T_{m1} + 20℃の温度で5分間保持した後、20℃/分の降温条件で室温まで一旦冷却した後、再度20℃/分の昇温条件で測定した際に観測される吸熱ピーク温度(T_{m2})を指す。

【0108】液晶性樹脂の融点は、特に限定されないが、ポリアミド樹脂への分散性の点から好ましくは340℃以下、より好ましくは330℃以下である。

【0109】本発明において使用する上記液晶性ポリエステルの製造方法は、特に制限がなく、公知のポリエステルの重縮合法に準じて製造できる。

【0110】例えば、上記液晶ポリエステルの製造において、次の製造方法が好ましく挙げられる。

(1) p-アセトキシ安息香酸および4, 4'-ジアセトキシビフェニル、ジアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸縮重合反応によって製造する方法。

(2) p-ヒドロキシ安息香酸および4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアシル化した後、脱酢酸重縮合反応によって製造する方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステルおよび4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノなどの芳香族ジヒドロキシ化合物と2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重縮合反応により製造する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所定量のジフェニルカーボネートを反応させて、それぞれジフェニルエステルとした後、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重縮合反応により製造する方法。

(5) ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルのポリマー、オリゴマーまたはビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートなど芳香族ジカルボン酸のビス(β-ヒドロキシエチル)エステルの存在下で(1)または(2)の方法により製造する方法。

【0111】液晶性ポリエステルの重縮合反応は無触媒でも進行するが、酢酸第一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウムおよび酢酸ナトリウム、三酸化アンチモン、金属マグネシウムなどの金属化合物を使用することもできる。

【0112】本発明で用いる成分(G)の配合率は、組成物全量を100重量%とした場合、0.1～15重量%が好ましく、特に好ましくは0.5～10重量%であ

る。成分（G）の配合率が少なすぎたり、多すぎたりする場合、薄肉成形品における難燃性、成形性、且つ耐衝撃性、強度などの力学的特性のバランスのとれた材料が得られないので好ましくない。

【0113】本発明の難燃性樹脂組成物は、燃焼時の液滴の落下（ドリップ）防止剤として、フェノール系樹脂、シリコン樹脂、フッ素系樹脂を用いて、更に高い燃焼性を付与することができる。該ドリップ防止剤は、難燃性樹脂組成物全量を100重量%とした場合、0.01～30重量%が好ましく、より好ましくは0.05～25重量%、更に好ましくは0.1～20重量%配合するのがよい。

【0114】特にフッ素系樹脂はそのドリップ防止効果を好ましく発揮するため、本発明の難燃性樹脂組成物は、更に成分（H）としてフッ素系樹脂を含有してもよい。該フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、（テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン）共重合体、（テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル）共重合体、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体、（ヘキサフルオロプロピレン／プロピレン）共重合体、ポリビニリデンフルオライド、（ビニリデンフルオライド／エチレン）共重合体、などが挙げられるが、中でもポリテトラフルオロエチレン、（テトラフルオロエチレン／エチレン）共重合体が好ましい。該フッ素系樹脂を用いる場合には、0.05～10重量%、好ましくは0.1～3重量%配合するのがよい。

【0115】本発明の難燃性樹脂組成物は、更に成分（I）として金属酸化物を含有してもよい。金属酸化物を添加することにより、押出性、成形時の安定性や強度、耐熱性、成形品の端子腐食性などを向上させることができる。かかる金属酸化物としては、例えば、酸化カドミウム、酸化亜鉛、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化スズおよび酸化チタンなどが挙げられるが、なかでも酸化カドミウム、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンなどのI族および／またはII族の金属以外の金属酸化物が好ましく、特に酸化第一銅、酸化第二銅、酸化チタンが好ましいが、I族および／またはII族の金属酸化物であってもよい。押出性、成形時の安定性や強度、耐熱性、成形品の端子腐食性の他に、非着色性をさらに向上させるためには酸化チタンが最も好ましい。

【0116】金属酸化物の添加量は力学的特性、成形性の面から樹脂100重量部に対して0.01～20重量部が好ましく、特に好ましくは0.1～10重量部である。但し、力学的特性や比重の面から、全組成物に対しては0.01～10重量%であることが好ましく、特に好ましくは0.05～8重量%である。

【0117】本発明の難燃性成形品は、例えば射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形など）、ブロー成形、押出成形、プレス成形、トランスファー成形、フィラメントワインディング成形などの公知の成形方法によって成形されるが、最も好ましい成形法は、生産性の高い射出成形（射出圧縮成形、ガスアシスト射出成形、インサート成形など）である。

【0118】該難燃性樹脂組成物を成形する場合の成形温度は特に限定されないが、好ましくは260～340℃の範囲であることが好ましい。260℃未満の場合、特に250℃付近では、マグネシウムオキシサルフェート中の結晶水が離脱するため、成形が不安定になり好ましくない。また、350℃を越える場合、特に350℃付近でも、マグネシウムオキシサルフェートの脱水が発生するため、成形が不安定になり同様に好ましくない。より好ましくは270～330℃の範囲であり、更に好ましくは280～320℃の範囲である。

【0119】かかる成形に用いられる成形材料の形態としては、ペレット、BMC、SMC、スタンパブルシート、プリプレグ等を使用することができるが、最も好ましい成形材料はペレットである。

【0120】本発明でいうペレットとは、成分（A）～（C）、および必要に応じて（D）～（I）、その他の成分が、所望量配合されるように、それぞれ、もしくは幾つかを必要回数だけ押出機などを用いて混練し、押し出したものを所望長さに切断したもの（以下、この一連の工程をコンパウンドと記す）を指す。また、前記ペレットと、少なくとも成分（D）を含まないペレットなどをドライブレンドすることによって得られたものも同様にペレットと呼ぶ。コンパウンドに使用する成分

（D）は、チョップド系、ミルド系のような不連続系であっても連続系であってもよい。

【0121】本発明の難燃性樹脂組成物からなる難燃性成形品が、高い難燃性（特にドリップ防止性）、力学的特性（強度、剛性、衝撃強度等）を兼ね備えるためには、成形品中の成分（D）の長さを長くすることが有効であるが、そのためには、前述のペレットの中でも長繊維ペレットの形態をとることが好ましい。

【0122】長繊維ペレットを用いて成形した場合、成形品中での成分（D）の長さを長く維持することができるため、力学的特性の他に、特に難燃性を飛躍的に向上させることができる。つまり、通常のペレットでは高い難燃性を達成できない場合でも、長繊維ペレットを用いた場合には、UL-94規格における1/32インチ厚での難燃性がV-0といった高い難燃性（特にドリップ防止効果）の達成が可能となる。特に、成分（D）の配合量が20重量%以下のような低い配合率の場合には、通常のペレットに比べて難燃性（特にドリップ防止効果）の発現効果は顕著であり、このような範囲の成分

（D）の配合率で長繊維ペレットを用いることは、高い

難燃性を達成するためには非常に有効である。もちろん、力学的特性（強度、剛性、衝撃強度等）に関しても、同様にその向上効果は絶大である。

【0123】一方、成分（D）の配合率が20重量%を越えるような高い配合率の場合には、通常のペレットでも難燃性のある程度達成することができる。但し、難燃性、力学特性（強度、剛性、衝撃強度等）に関しては、その向上効果は小さく、長繊維ペレットの改善効果には及ばない。

【0124】本発明の長繊維ペレットのペレット長さとしては、2～26mmの範囲であることが好ましい。より好ましくは4～15mmの範囲であり、更に好ましくは5～10mmの範囲である。

【0125】本発明でいう長繊維ペレットとは、例えば特公昭63-37694公報に示されるような、繊維がペレットの長手方向にほぼ平行に配列し、ペレット中の繊維の長さがペレット長さとはほぼ同一、もしくはそれ以上であるペレットが含まれるものを指す。この場合、少なくとも成分（A）を含む本発明中の各成分は、成分（D）束中に含浸されていても、成分（D）束に被覆されていてもよい。

【0126】含浸された長繊維ペレットの場合、例えば、（1）樹脂のエマルジョン、サスペンション、溶液あるいは溶融物の入った含浸槽中を用いて、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、（2）樹脂粉末などを成分（D）中に分散させた後に加熱して、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、（3）溶融樹脂を押し出したクロスヘッドダイを用いて、成分（D）を引き抜きながら、樹脂など本発明の各成分を含浸させる方法、などの公知の含浸方法を利用することができるが、本発明の成分を均一且つ所望量配合するためには、上記（3）に記載の含浸方法を利用することが好ましい。

【0127】被覆された長繊維ペレットの場合、少なくとも成分（D）束からなる芯部と、少なくとも成分（A）からなる鞘部とからなる芯鞘型の長繊維ペレットの形態をとることが好ましい。前記芯鞘型の長繊維ペレットの場合、成分（D）束は、成分（A）中で最も配合量が多い樹脂よりも溶融粘度が低い樹脂（以下、低粘度樹脂と記す）で予め含浸され、成分（D）と低粘度樹脂との複合体を形成した後、少なくとも成分（A）を含む本発明中の各成分で被覆されていることが好ましい。ここで低粘度樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、アルコール（または水）可溶性ポリアミド樹脂、成分（A）よりも低分子量の樹脂、あるいは成分（F）、成分（G）などを挙げるができる。なお、成分（B）に関しては、成分（A）などと予め混練し長繊維ペレットの鞘部中に配置してもよいし、長繊維ペレットとは別にドライブレンドにて配合してもよい。また、成分（E）に関しては、成分（D）束中に予め混合していても、成分（D）のサイジング剤中に予め混合していて

も、前記低粘度樹脂中に混練されていてもよい。

【0128】本発明のペレットの配合形態は特に制限されないが、好ましくは、少なくとも成分（A）を含み、成分（D）を含まないペレットと、低粘度樹脂で成分（D）束を含浸し、予め低粘度樹脂と成分（D）との複合体を形成した後、少なくとも成分（A）で前記複合体を被覆した長繊維ペレットとを、ドライブレンドしたものがよい。特に好ましくは、成分（A）、成分（B）（必要に応じて成分（E）、成分（I））をコンパウンドした成分（D）を含まないペレットと、成分（A）、成分（C）（必要に応じて成分（E）、成分（G）、成分（H）、成分（I））を含む本発明中の各成分で、予め成分（F）により成分（D）束が含浸された複合体を被覆した長繊維ペレットとを、ドライブレンドしたものがよい。

【0129】前記ペレットを用いた射出成形による難燃性成形品において、高い難燃性、導電性、力学的特性（強度、剛性、衝撃強度等）を同時に達成するためには、成形品中の成分（D）の長さを長くすることが有効であることは前述の通りであるが、この場合、特に成形条件および射出成形機、さらに金型の影響を考慮しなければならない。成形条件に関していえば、背圧が低いほど、射出速度が遅いほど、スクリュウ回転数が遅いほど、成形品中の成分（D）の長さが長くなる傾向があり、特に背圧は、計量性が不安定にならない程度に、できるだけ低く設定するのが好ましい。好ましい背圧は1～10kgf/cm²である。射出成形機については、ノズル径が太いほど、ノズルのテーパ角度が小さいほど、スクリュウ溝深さが深いほど、圧縮比が低いほど、成形品中の成分（D）の長さが長くなる傾向がある。金型については、スプルー径を大きくするほど、ゲート径を大きくするほど、成形品中の成分（D）の長さが長くなる傾向がある。

【0130】上述のように、本発明の難燃性成形品が、高い難燃性、力学的特性（強度、剛性、衝撃強度等）を兼ね備えるためには、該成形品中に含まれる強化繊維総量の少なくとも3重量%が1～15mmの範囲であることが好ましい。より好ましくは、強化繊維総量の少なくとも5重量%が1～10mmの範囲であり、一層好ましくは強化繊維総量の少なくとも5重量%が1～7mmの範囲である。とりわけ好ましくは、強化繊維総量の少なくとも8重量%が1～7mmの範囲である。

【0131】本発明における難燃性成形品は、高い薄肉成形性、高い剛性だけではなく、成分（B）、（C）に起因する高い難燃性（特にドリップ防止）を兼ね備えているため、UL-94規格において、1/32インチ以下の厚みでの難燃性がV-0以上である難燃性成形品として用いるのがよい。

【0132】本発明における難燃性成形品において、高い難燃性、高い薄肉成形性だけではなく、特に成分

(D)として炭素繊維を使用した場合、成分(D)、成分(E)とに起因する高い導電性を兼ね備えているため、体積固有抵抗値は、 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である難燃性成形品として用いるのが好ましい。体積固有抵抗値が $100\Omega\cdot\text{cm}$ を越える場合、電磁波シールド材などの用途には適応しにくく、用途が限定されるといった問題を有する。より好ましい体積固有抵抗値は $50\Omega\cdot\text{cm}$ であり、更に好ましい体積固有抵抗値は $10\Omega\cdot\text{cm}$ である難燃性成形品として用いるのがよい。

【0133】ここでいう体積固有抵抗値とは、直方体形状を有している試験片の導電ペーストを塗布された両端部の電気抵抗値から、測定機器、治具などの接触抵抗値を減じた値について、前記試験片の端面面積を乗じ、試験片長さで除すことにより算出する。本発明では、単位は $\Omega\cdot\text{cm}$ を用いた。

【0134】本発明における難燃性成形品は、高い難燃性、高い薄肉成形性だけではなく、成分(D)に起因する高い剛性を兼ね備えているため、ASTM D 790規格(スパン間距離 L /板厚 $D=16$)において、板厚 $1/4$ インチでの曲げ剛性が $8\sim40\text{GPa}$ の範囲であり、好ましくは $10\sim30\text{GPa}$ の範囲、特に望ましくは $12\sim25\text{GPa}$ の範囲である難燃性成形品として用いるのがよい。

【0135】本発明における難燃性成形品は、高い難燃性(特にドリップ防止性)に加え、高い薄肉成形性(成形時の流動性)を兼ね備えているので、従来の難燃性成形品より肉厚を小さくすることが可能であり、肉厚が $0.3\sim4\text{mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いるのが最適である。好ましくは、肉厚 $0.5\sim3\text{mm}$ 、更に好ましくは $0.6\sim2\text{mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いるのが本発明の効果をより発揮できる。とりわけ好ましくは、肉厚 $0.7\sim1.6\text{mm}$ の範囲である薄肉成形品として用いるのがよい。ここでいう成形品の肉厚とは、成形品のうち、リブ部分やボス部分などの突起物などを除いた平板部分の肉厚を指す。

【0136】本発明における難燃性成形品の用途としては、薄肉成形品における高い難燃性、成形性、力学的特性(特に剛性)が求められる電子・電気機器用部材などが挙げられる。特に成分(D)に炭素繊維を用いた場合、本発明の難燃性成形品は、更に高い剛性、軽量化、電磁波シールド性などが達成できるため、携帯用の電子・電気機器のハウジングなどの用途に有効である。より具体的には、大型ディスプレイ、ノート型パソコン、携帯用電話機、PHS、PDA(電子手帳などの携帯情報端末)、ビデオカメラ、デジタルスチルカメラ、携帯用ラジオカセット再生機などのハウジングなどに好んで使用される。また、高い導電性を有しているため、成分

(D)の少量添加で帯電/放電防止性を付与することができ、それらの特性が必要とされる部材、例えばICトレイ、シリコンウェーハ運搬用バスケットなどへの適

応にも有用である。

【0137】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の主旨を逸脱しない範囲で変更実施することは、全て本発明の技術範囲に包含される。

【0138】得られた難燃性成形品の評価項目、およびその方法は下記の通り。

(a) 難燃性

10 UL-94に準拠した難燃性試験にて評価した。用いた試験片の板厚は $1/32$ インチ厚とした。なお射出成形は、シリンダ温度 280°C 、金型温度 80°C にて行った。

(b) 曲げ剛性

ASTM D 790(スパン間距離 L /板厚 $D=16$)に準拠した曲げ剛性にて評価した(単位はGPa)。用いた試験片の板厚は $1/4$ インチ厚で、水分率 0.1% 以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度 280°C 、金型温度 70°C にて行った。

20 (c) 衝撃強度

ASTM D 256に準拠したモールドノッチ有りIZOD衝撃強度にて評価した(単位はJ/m)。用いた試験片の板厚は $1/8$ インチ厚で、水分率 0.1% 以下で試験に供した。なお射出成形は、シリンダ温度 280°C 、金型温度 70°C にて行った。

(d) 薄肉成形性

(b)、(c)項の両試験片を一括射出成形する金型における射出圧力で薄肉成形性を評価した(単位はMPa)。射出圧力が低いほど、薄肉成形性(射出成形時の流動性)に優れるといえる。なお射出成形は、射出成形機J150EII-P(日本製鋼所製、型締力 150t)を用いて、シリンダ温度 280°C 、金型温度 70°C にて行った。

(実施例1、比較例1)成分(A)、(C)と、チョップド糸にされた成分(D)、必要に応じて成分(E)～(G)とを2軸押出機にて押し出し、溶融した成分

(A)などを成分(D)束中に含浸させる。前述のようにして得られた不連続の成分(D)束のみを含有する樹脂ガットをカッターで 5mm の長さに切断してペレットを得る。

40 【0139】また、所望量の成分(A)と成分(B)とを1軸押出機にてコンバウンドし、難燃マスターペレット2を製造する。得られた前記ペレットと難燃マスターペレット2とを所望比率にてドライブレンドし、 80°C にて5時間以上真空中で乾燥させた後、(a)～(d)項記載の各試験の射出成形に供した。

【0140】各成分の配合率、および評価結果を表1

(実施例)、表2(比較例)に示す。実施例1の難燃性成形品は、 $1/32$ インチ厚の難燃性はV-0判定で難燃性に優れ、且つ薄肉成形性にも優れていた。一方、

比較例 1 の難燃性成形品は、1/32 インチ厚の難燃性は、燃焼時間の面からは V-0 レベルであったが、綿発火を伴うドリップが発生したため V-2 判定となり、難燃性に劣った。

(実施例 2~7、比較例 2~4) まず、所望量の成分 (A)、(C)、必要に応じて成分 (E)~(G) とを 2 軸押出機にてコンパウンドし、難燃マスターペレット 1 を製造する。得られた難燃マスターペレット 1 を 1 軸押出機にて、その先端に取り付けたクロスヘッドダイ中に十分熔融混練された状態で押し出すと同時に、成分 (D) の連続糸も前記クロスヘッドダイ中に連続的に供給することによって、成分 (A)、(C)、必要に応じて成分 (E)~(G) を、成分 (D) 束中に十分含浸させる。ここでクロスヘッドダイとは、そのダイ中で成分 (D) 束を開繊させながら、熔融した成分 (A) などの各成分を成分 (D) 束中に含浸させる装置のことをいう。前述のようにして得られた連続した成分 (D) 束を含有した樹脂ストランドを、カッターで 7 mm の長さに

切断して長繊維ペレットを得る。

【0141】得られた前記長繊維ペレットと前記難燃マスターペレット 2 とを所望比率にてドライブレンドし、80℃にて 5 時間以上真空中で乾燥させた後、(a)~(d) 項記載の各試験の射出成形に供した。

【0142】各成分の配合率、および評価結果を表 1 (実施例)、表 2 (比較例) に示す。実施例 2~7 のいずれの難燃性成形品も、1/32 インチ厚の難燃性は V-0 判定で難燃性に優れ、且つ薄肉成形性にも優れた。

成分 (G) を加えた実施例 7 は、とりわけ薄肉成形性に優れた。一方、比較例 3 の難燃性成形品も、比較例 1 と同様に難燃性は V-2 であり、難燃性に劣った。また比較例 2、4 に関しては、難燃性は V-0 判定であるものの、実施例 3、5 に比べて剛性が低く、且つ薄肉成形性に大きく劣った。

【0143】

【表 1】

表 1.

実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
難燃性樹脂組成物 (重量%)						
成分 (A) ナイロン6 [東レ (株) アラミド1001: η_{sp}/c 約2.35] 変性ナイロン6 [旭化成 (株) の75/25を無水コウ酸で封止] ポリオキシエチレン [三井化学 (株) L-6001]	53.5 — —	58.3 — —	57.9 — —	61.3 — —	58.3 — —	— 45.0 10.9
成分 (B) 赤リン [協和化学工業 (株) /-P-エポキシ40: 平均粒径=約30 μ m、75/1-5系熱硬化性樹脂被覆 導電率=約180~200 μ S/cm]	5.0	7.0	7.0	6.0	5.0	7.0
成分 (C) アクリル酸エチル [宇部化学工業 (株) エミル A-SN: 75/1-5系熱硬化性樹脂被覆]	10.0	12.0	10.0	6.0	10.0	10.0
水酸化マグネシウム [協和化学工業 (株) 水酸E]	—	—	—	—	—	—
成分 (D) ガラス繊維 [日本電気硝子 (株) ERI150] 炭素繊維 [東レ (株) トリガT700S: 引張破断伸度2.1%] 炭素繊維 [東レ (株) トリガT300: 引張破断伸度1.5%]	30.0 — —	— 15.0 —	— 17.0 —	— 20.0 —	— 20.0 —	— 17.0 —
成分 (E) カーボンブラック [I ₂ /I ₁ =0.69、I ₂ /I ₃ =0.60]	1.5	5.0	5.0	3.0	3.0	5.0
成分 (F) アクリル酸エチル共重合体 [アクリル酸 (株) YP90]	—	2.7	3.1	3.7	3.7	3.1
成分 (G) 液晶ポリエステル樹脂 [芳香族液晶樹脂: 単位42.5tPA、芳香族ジエステル7.5tPA、 芳香族液晶樹脂単位50tPA、芳香族ジエステル57.5tPA、 単位からなる融点208°C、溶解粘度15Pa·s]	—	—	—	—	—	2.0
難燃性成形品の特性						
難燃性 (1/32インチ厚) 曲げ剛性 (GPa) ノッチ有リ Izod 衝撃強度 (J/m)	V0 10.4 69.3	V0 14.2 73.8	V0 15.2 81.2	V0 16.0 79.1	V0 16.3 85.4	V0 17.0 91.2 15.6 78.6
薄肉成形性 射出圧力 (MPa)	5.34	6.34	6.56	5.86	6.55	5.94

表2.

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
難燃性樹脂組成物 (重量%)				
成分 (A)				
ナイロン6 [東レ (株) 735N CM1001: η_{sp}/c 約2.35]	65.0	57.9	64.3	58.3
変性ナイロン6 [CM1001の735/基を無水コハク酸で封止]	—	—	—	—
ポリメチリレンジカーバミド [三菱瓦斯化学 (株) LC-#6001]	—	—	—	—
成分 (B)				
赤リン [協化学工業 (株) ノーバイク140: 平均粒径=約30 μ m、フェノール系熱硬化性樹脂被覆 導電率=約180~200 μ S/cm]	6.0	7.0	6.0	5.0
成分 (C)				
マギネシウムオキシフェート [宇部興産 (株) エルビシ A-SN: 735/外比=約5~50]	—	—	—	—
水酸化マグネシウム [協和化学工業 (株) 375E]	6.0	10.0	6.0	10.0
成分 (D)				
ガラス繊維 [日本電気硝子 (株) ER1150]	—	—	—	—
炭素繊維 [東レ (株) HMT700S、引張破断伸度2.1%]	—	17.0	20.0	20.0
炭素繊維 [東レ (株) HMT300、引張破断伸度1.5%]	20.0	—	—	—
成分 (E)				
カーボンブラック [$I_2/I_1=0.69$ 、 $I_2/I_3=0.60$]	3.0	5.0	—	3.0
成分 (F)				
フェノール/フェノール共重合体 [ヤマトケミカル (株) YP90]	—	3.1	3.7	3.7
成分 (G)				
液晶ポリエステル樹脂 [芳香族ジカルボン単位42.5wt%、芳香族ジカルボン酸単位7.5wt%、 フェニルジカルボン単位50wt%、芳香族ジカルボン酸単位57.5wt% からなる融点208℃、熔融粘度15Pa \cdot s]	—	—	—	—
難燃性成形品の特性				
難燃性 (1/32インチ厚)	V2	V0	V2	V0
曲げ剛性 (GPa)	14.8	15.0	15.5	15.9
ノッチ有り120度衝撃強度 (J/m)	63.3	89.1	93.8	92.6
薄肉成形性				
射出圧力 (MPa)	5.22	7.62	6.29	7.31

【0145】

【発明の効果】一般的に薄肉成形品においては、上述の薄肉における高い難燃性に併せて、高い薄肉成形性、および高い剛性が求められるが、従来の組成物では、薄肉成形品における高い難燃性が得られないだけでなく、薄肉成形性、および高い剛性を両立させることさえも出来ない。

【0146】しかし、本発明によれば、薄肉成形品における高い難燃性（特にドリップ防止性）、高い成形性、および高い剛性を兼ね備えた難燃性樹脂組成物、およびその成形品を提供することができる。このような難燃性樹脂組成物、およびその成形品は、特に電子機器類のハウジングなどを始め、前記特性を必要とする幅広い産業

分野に好適であり、その工業的な効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物を好適に構成するカーボンブラックの一例のラマンスペクトルである。

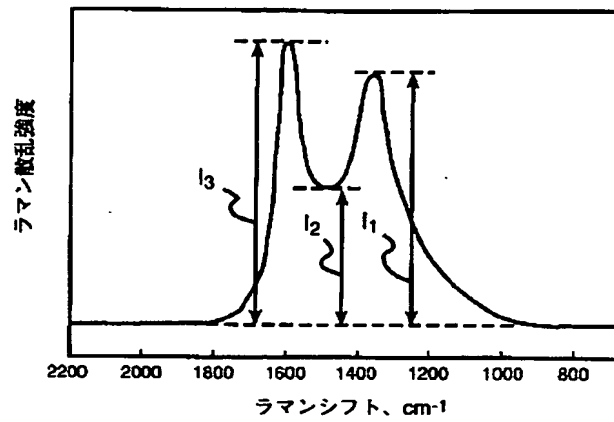
【符号の説明】

I_1 : ラマンシフト1360 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの散乱強度の極大値。

I_2 : ラマンシフト1500 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの散乱強度の極小値。

I_3 : ラマンシフト1580 cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドの散乱強度の極大値。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テ-マ-ド (参考)

C 0 8 K 3/20

C 0 8 K 3/20

3/24

3/24

3/32

3/32

5/49

5/49

7/02

7/02

7/06

7/06

9/04

9/04

C 0 8 L 65/00

C 0 8 L 65/00

77/00

77/00

77/06

77/06

101/12

101/12

// B 2 9 K 77:00

105:12

B 2 9 L 31:34

Fターム(参考) 4F206 AA24 AA29 AB05 AB11 AB18
AB25 AC07 AE10 AH42 JA07
4J002 BB031 BB121 BB171 BC031
BC061 BD041 BD125 BD155
BG061 BN121 BN151 CB001
CC031 CC035 CC161 CC181
CD001 CE004 CF033 CF061
CF071 CF185 CF211 CG001
CH071 CH091 CL003 CL011
CL031 CL051 CL063 CL085
CM041 CN011 CN013 CN031
CP035 CQ012 DA018 DA056
DA078 DE099 DE109 DE119
DE139 DG047 DH046 DJ008
DK008 DL008 DM008 EW046
EW126 EW136 EW146 FA043
FA047 FA048 FA067 FB073
FB078 FB083 FB087 FB088
FB093 FB097 FB098 FB163
FB167 FB168 FB237 FB263
FB266 FB267 FB268 FB286
FD004 FD010 FD013 FD017
FD018 FD020 FD050 FD060
FD070 FD090 FD100 FD110
FD130 FD132 FD135 FD136
FD160 FD170 FD180 FD200
FD205 FD209 FD320 GQ00